

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-194713

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C10C 3/02

C10C 3/10

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 09-002993

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 10.01.1997

(72)Inventor : FUJIURA TAKATSUGU  
SAKAI YUKIO

## (54) PRODUCTION OF GRANULAR GRAPHITE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the melt foaming of a mesophase pitch in a heat-treating step and improve the production and operating efficiencies by heat-treating the mesophase pitch prepared by polymerizing a condensed polycyclic hydrocarbon or a substance containing the hydrocarbon in the presence of hydrogen fluoride-boron trifluoride in the presence of a specific compound and then carrying out the pulverizing and graphitizing treatments thereof.

**SOLUTION:** A condensed polycyclic hydrocarbon or a substance containing the hydrocarbon is polymerized in the presence of hydrogen fluoride-boron trifluoride to provide a mesophase pitch having  $\geq 170^{\circ}\text{C}$  melting point,  $\geq 70\%$  optical anisotropic phase content and  $\geq 70\%$  carbonization yield. The resultant mesophase pitch in an amount of 100 pts.wt. is then mixed with 5-40 pts.wt. one or more compounds selected from aromatic nitro compounds, quinone dioximes and nonmetallic salts of nitric acid, sulfuric acid (sulfurous acid), peroxosulfuric acid and peroxodisulfuric acid and the resultant mixture is heat-treated at  $150-350^{\circ}\text{C}$  for 1-120min, then pulverized, heated at  $800-1,600^{\circ}\text{C}$  in a nonoxidizing atmosphere and graphitized to afford a granular graphite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194713

(43) 公開日 平成10年 (1998) 7月28日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I			
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1	B	
C 1 0 C 3/02		C 1 0 C 3/02		A	
				E	
	3/10		3/10		
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02		D	
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願平9-2993

(22) 出願日 平成9年 (1997) 1月10日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 藤浦 隆次

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 酒井 幸男

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 粒状黒鉛の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 縮合多環炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られた合成メソフェーズピッチの熱処理、粉碎処理、および黒鉛化処理によってリチウムイオン電池の負極材料として好適な粒状黒鉛を製造するに際し、熱処理工程でのメソフェーズピッチの激しい溶融発泡を抑制し、製造効率ならびに操作性を高める方法を提供する。

【解決手段】 合成メソフェーズピッチの熱処理を芳香族ニトロ化合物、硝酸、キノンジオキシム類、および硝酸、亜硝酸、ペルオキソ硝酸、硫酸、亜硫酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソ二硫酸の非金属塩の中から選ばれた1種または2種以上の共存下で行なう。

FP04-0233-
00W0-TD
04.11.-2
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 縮合多環炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチを、芳香族ニトロ化合物、硝酸、キノンジオキシム類、および硝酸、亜硝酸、ペルオキソ硝酸、硫酸、亜硫酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソ二硫酸の非金属塩の中から選ばれた1種または2種以上の共存下で熱処理したのち、粉碎処理および黒鉛化処理を行うことを特徴とする粒状黒鉛の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン電池用負極材料に好適な高結晶性粒状黒鉛の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マルチメディア化のめざましい進展に伴い、リチウム二次電池は高度情報社会を支えるキーデバイスとして、その重要性がますます高まってきている。負極に炭素材料を用いたリチウムイオン電池は、クリーンで高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性に優れていることから、急速に実用化が進んでいるが、最近の各種電子機器の小型・軽量化に対応するため、一層の高容量化が強く求められている。こうした要求に応えるべく負極材料候補としてさまざまな炭素材料が取り上げられ活発な研究開発が進められている中で、結晶構造の発達した天然黒鉛やメソカーボンマイクロピーズ(MCMB)は実用電極材料として大きな注目を集めている。

【0003】天然黒鉛は優れた結晶性を示しきわめて高い真密度をもっているため、負極の充填密度を上げ高エネルギー密度を得るうえで有利であると考えられる。しかしながら、その形状が鱗片状であるため嵩高く、電極成形に際し塗着ムラの生成や粒子の脱落等により塗着性が低下するため、安定した電極構造を確保することが困難で、電池性能の悪化(特にサイクル寿命の低下)や内部短絡の原因となりやすいといった問題がある。

【0004】一方、MCMBはコールタールや石油系重質油を加熱処理した際に生成するメソフェーズ小球体をマトリックスピッチから抽出・分離したもので、これをそのまま仮焼、黒鉛化すれば負極用炭素材料として適用可能な黒鉛粉末が得られる(特開平7-145387号)。この黒鉛粉末は、その形状が球形であるため電極充填性を高められるという利点を有する。しかしながら、MCMBの調製の際には、マトリックスピッチからの抽出・分離操作で多量の溶剤を必要とすること、原料ピッチに対するメソフェーズ小球体の歩留まりが極めて低いこと、一定品質を安定して確保することが容易でないことなどの問題を抱えており、環境面・コスト面での改善が強く求められている。更にMCMB由来の黒鉛は、天然黒鉛に比べると結晶性が大幅に低下するため電池性能の面においても必ずしも満足すべきレベルとは言

えない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは先に、電極充填性を高めて高エネルギー密度を獲得すると同時に良好な電極構造を確保し充放電サイクルの長寿命化を可能にするような、高結晶性を有する非鱗片状黒鉛粉末の製造法について提案した(特願平8-278012号)。すなわち縮合多環炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られた合成メソフェーズピッチを原料として、これを非酸化性雰囲気下で熱処理したのち粉碎処理し、黒鉛化することによって、電極材料として好適な粒状黒鉛を製造する方法である。

【0006】しかしながら、この方法では合成メソフェーズピッチの熱処理過程で著しい溶融発泡を伴うため、製造効率や操作性の点で更なる改善が必要である。すなわち上記の如く高性能化を目指した負極炭素材料の開発を進める中で、製造の効率化による一層の低価格化が実用化のための重要なファクターとなる。本発明の目的は、合成メソフェーズピッチの熱処理、粉碎処理、および黒鉛化処理によってリチウムイオン電池の負極材料として好適な粒状黒鉛を製造するに際し、熱処理工程でのメソフェーズピッチの激しい溶融発泡を抑制し、製造効率ならびに操作性を高める方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは合成メソフェーズピッチの熱処理技術の向上を目指して鋭意研究を重ねた結果、硬化作用(粘度上昇作用)を示す特定の化合物と合成メソフェーズピッチとを反応させれば、熱処理工程での著しい発泡を抑制でき、効率的に操作性良く黒鉛前駆体が調製できることを見出し本発明に至った。すなわち本発明は、縮合多環炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチを、芳香族ニトロ化合物、硝酸、キノンジオキシム類、および硝酸、亜硝酸、ペルオキソ硝酸、硫酸、亜硫酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソ二硫酸の非金属塩の中から選ばれた1種または2種以上の共存下で熱処理したのち粉碎処理および黒鉛化処理を行うことを特徴とする粒状黒鉛の製造方法である。

【0008】

【発明の実態の形態】本発明において用いられる原料メソフェーズピッチは縮合多環炭化水素またはこれを含有する物質弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチであり、特開平1-139621号、特開平1-254796号および特開平3-223391号に示されるように、ナフタレン、アントラセン、メチルナフタレン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフチレン、ピレン等ならびにこれらの骨格を有する縮合多環炭化水素、およびこれらの混合物ないし

これらを含む物質から合成されたピッチである。この合成メソフェーズピッチはすでに商業生産されており、品質、価格、化学純度等の点で優れた特長を有している。

【0009】該メソフェーズピッチは、フローテスター法による軟化点が170℃以上、光学的異方性相含有率が70%以上、炭化収率が70%以上のものが好ましい。なお本発明において「光学的異方性相」とは、常温近くで固化したピッチ塊の断面を研磨し、反射型光学顕微鏡で直交ニコル下で観察したとき、試料または直交ニコルを回転して光輝が認められる部分、すなわち光学的異方性である部分を意味し、「光学的異方性相含有率」とは、顕微鏡で観察した際のこの光学的異方性相の面積分率を意味する。また「炭化収率」とは、メソフェーズピッチ粉末を不活性ガス雰囲気下で昇温し(10℃/min)、600℃に到達後2時間保持したときの数値である。

【0010】本発明により該メソフェーズピッチの熱処理工程で発泡を抑制するための化合物としては、芳香族ニトロ化合物、硝酸、キノンジオキシム類、および硝酸、亜硝酸、ペルオキソ硝酸、硫酸、亜硫酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキシ二硫酸の非金属塩が用いられる。芳香族ニトロ化合物の具体例としては、ジニトロナフタレン、(ジ)ニトロベンゼン、(ジ)ニトロトルエン、

(ジ)ニトロキシレン、(ジ)ニトロフェノールなどが挙げられる。またキノンジオキシム類の具体例としては、p-キノンジオキシムやp,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどが挙げられる。また硝酸、亜硝酸、ペルオキソ硝酸、硫酸、亜硫酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキシ二硫酸の非金属塩としては、アンモニウム塩やアミン塩などの有機アルカリ塩等が挙げられる。もしこれらの金属塩を用いた場合には、メソフェーズピッチ熱処理物中に金属分が取り込まれるため、黒鉛化しても黒鉛粉末中に金属分が不純物として残存しやすくなり、電極材料としての物性に好ましくない影響を及ぼす恐れがある。

【0011】以上の化合物から選ばれた1種または2種以上と原料メソフェーズピッチを十分に混合した状態で加熱すると、熔融粘度が上昇してやがてメソフェーズピッチが固化(硬化)する。原料メソフェーズピッチと該化合物との量的関係や熱処理条件はメソフェーズピッチの性状と該化合物の種類に依存するが、一般には原料メソフェーズピッチ100重量部に対して5~40重量部の該化合物が用いられる。原料メソフェーズピッチと該化合物との混合方法については特に限定されない。熱処理温度は一般に150~350℃、熱処理時間は一般に1~120分の範囲である。硬化処理が終了したのち、必要に応じて400℃以上の温度で二次的な熱処理が行なう。二次熱処理の時間は1~240分、好ましくは10~120分である。

【0012】このようなメソフェーズピッチの硬化現象を説明するメカニズムは、共存させる化合物の種類によって異なる。例えば芳香族ニトロ化合物を共存させた場合には、主としてラジカル反応によるピッチ構成分子の重縮合促進によるものと考えられる。また硝酸を用いた場合は、まずニトロ基が導入され、これに引き続き脱ニトロ化反応と同時に重合反応が加速され粘度上昇を引き起こすものと考えられる。他方キノンジオキシム類の共存下では、架橋による重合が粘度上昇に支配的な役割を果たすと考えられる。このように共存させる化合物の種類によって硬化反応のメカニズムは異なるものであり、正確に記述することが困難である。

【0013】メソフェーズピッチを上記のような硬化作用をもつ化合物とともに熱処理すれば、著しい熔融発泡を効果的に抑制できるので、容積効率、操作性、再現性の点において顕著な改善が達成され、生産性の高効率化が可能となる。粒状黒鉛を製造するには、まず上述のように硬化剤として機能する化合物との反応により熔融発泡の抑制されたメソフェーズピッチ熱処理物を室温近くまで冷却後粉碎する。粉末の粒度は平均粒径(メジアン径)で通常1~50μm、好ましくは10~30μmの範囲になるように粉碎条件が選択される。粉碎機はジェットミルや衝撃式粉碎機等から適宜、最適機種が選択され、特に限定されない。また分級機は機械式分級機、風力式分級機等から適宜、最適機種が選択され、特に限定されない。次に粉碎されたメソフェーズピッチ熱処理物は黒鉛化前に通常仮焼されるが、この仮焼工程を省いて、粉碎後すぐに黒鉛化処理を行なってもよい。一般に仮焼は非酸化性雰囲気下で800~1600℃で行なわれる。黒鉛化処理は1900℃以上、好ましくは2400℃以上で行なわれる。

【0014】本発明の方法により得られる粒状黒鉛は、高い結晶性を有し、また導電性にも優れている。該粒状黒鉛をリチウムイオン電池の負極材料に用いれば、高導電性の高密度電極成形が可能となり、高いエネルギー密度が得られる。しかも安定した電極構造を確保できるので、充放電効率に優れ、サイクル寿命も改善される。なお米国特許第2500208号および2500209号には、タールピッチ等の重合促進剤として芳香族ニトロ化合物を用いる方法が記載されている。しかしながら、これらはいずれもコークスなどのフィラーとピッチなどのバインダーから構成される炭素成型体の製造に関するものであり、炭化収率のアップや操作性の改善などのバインダー成分の性能向上を目指したものである。従って、粒状黒鉛を製造するに際しメソフェーズピッチの熱処理工程における発泡防止を目的として硬化剤を用いる本発明の技術思想とは本質的に異なるものである。

-【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例によりなんら制

限されるものではない。

#### 【0016】実施例1

弗化水素・三弗化硼素の存在下でナフタレンを重合させて得られた合成メソフェーズピッチ（軟化点：255℃、光学的異方性相含有率：100%、炭化収率：90%）80重量部と工業用ジニトロナフタレン20重量部との均一混合粉末を、混練且つ加熱可能な連続式リアクターに供給し、250℃で熱処理を行ない硬化反応を完了させたのち、リアクター出口より生成物を顆粒状で回収した。該生成物を電気炉を用いて窒素雰囲気下さらに350℃で1時間の後硬化処理を行なった。これを室温まで冷却後、ボールミルによって粉碎し平均粒子径15μmとした。該粉末を窒素雰囲気下5℃/minで昇温し、1000℃に到達後10分保持して仮焼を行なった。この際、粒子同士の接着は全く見られず、解砕処理は不要であった。引き続き、アルゴン雰囲気下3000℃で黒鉛化処理を行なった。得られた粒状黒鉛の結晶構造をX線回折法によって調べたところ、(002)回折線から得られる格子定数C<sub>0</sub>は0.6726nm、結晶子の大きさL<sub>c</sub>は100nm以上であった。

#### 【0017】実施例2

実施例1と同一のメソフェーズピッチ82重量部と硝酸アンモニウム18重量部の均一混合粉末を混練且つ加熱可能な連続式リアクターに供給し、280℃で熱処理を行ない硬化反応を完了させたのち、生成物をリアクター出口より顆粒状で回収した。さらに該生成物を炭化炉に移し450℃で1時間の二次熱処理を行なった。この際、激しい発泡は起こらず、わずかに粒子間接着が見られた程度であった。該熱処理物をボールミルで粉碎し平均粒径14μmとしたのち、実施例1と同様の条件で仮焼を行なった。このとき粒子同士の融着は見られなかつ

た。引き続きこのまま実施例1と同様の条件で黒鉛化を実施した。該粒状黒鉛のX線解析によれば(002)回折線から得られる格子定数C<sub>0</sub>は0.6724nm、結晶子の大きさL<sub>c</sub>は100nm以上であった。

#### 【0018】実施例3

実施例1と同一のメソフェーズピッチ88重量部と硫酸水素アンモニウム12重量部の均一混合粉末を混練且つ加熱可能な連続式リアクターに供給し、250℃で熱処理を行ない硬化反応を完了させたのち、生成物をリアクター出口より顆粒状で回収した。さらに該生成物を炭化炉に移し450℃で1時間の二次熱処理を行なった。この際、1.5倍体積の膨張が見られた程度で、発泡は大幅に抑制された。該熱処理物をボールミルで粉碎し平均粒径14μmとしたのち、実施例1と同様の条件で仮焼を行なった。このとき粒子同士の融着は見られなかつた。引き続きこのまま実施例1と同様の条件で黒鉛化を実施した。該粒状黒鉛のX線解析によれば(002)回折線から得られる格子定数C<sub>0</sub>は0.6723nm、結晶子の大きさL<sub>c</sub>は100nm以上であった。

#### 20 【0019】

【発明の効果】本発明の方法により合成メソフェーズピッチを熱処理する際に硬化作用（重合促進作用）をもつ化合物を共存させることによって、従来問題となっていたメソフェーズピッチの熱処理時の著しい溶融発泡を効果的に抑制できるので、容積効率、操作性、ならびに再現性を顕著に向上させることができる。従って本発明により、合成メソフェーズピッチから粒状黒鉛を製造するプロセスが大幅に簡略化され、リチウムイオン電池の負極炭素材料に好適な黒鉛粉末が工業的に有利に得られるようになり、本発明の工業的意義は大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01M 4/04  
4/58

識別記号

FI

H01M 4/04  
4/58

A